

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-235260

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl. C07C233/36  
B01F 17/22  
C07C231/02  
C07C233/38

(21)Application number : 08-044538

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 01.03.1996

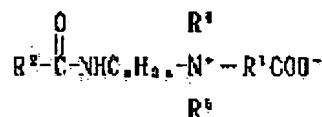
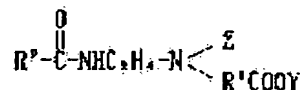
(72)Inventor : KUBO MAKOTO  
SAKAI TAKANARI  
FUJIO AKIRA

## (54) PRODUCTION OF PALE AMIDE GROUP CONTAINING SURFACTANT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain a high-quality surfactant containing amide group, having good hue and smell by a simple operation.

SOLUTION: A fatty acid of the formula  $R^2COOR^3$  ( $R^2$  is a 7-23C alkyl, alkenyl or hydroxyalkyl;  $R^3$  is H, a 1-3C alkyl or a residue after removing one acyloxy from glyceride) or its ester is condensed with a polyamine of the formula  $H_2NC_2H_4NHZ$  ( $Z$  is a 2-4C alkylol) and then, the reaction product is subjected to addition reaction with a monohaloalkylcarboxylic acid of the formula  $XR^1COOY$  ( $X$  is a halogen;  $R^1$  is a 1-4C alkylene;  $Y$  is H or an alkali metal) or 3-chloro-2hydroxypropylsulfonic acid or its salt to provide the objective amide group-containing surfactant of formula I or formula II [ $R^4$  and  $R^5$  are each a 1-3C alkyl; (a) is 2-3]. At this time, an inorganic reducing agent (e.g. borohydride) is added to the condensation reaction system and further, the inorganic reducing agent is added to a system after addition reaction or after adding the inorganic reducing agent in condensation reaction or without adding the inorganic reducing agent, a hypochlorite is added after addition reaction and the inorganic reducing agent is added.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3505312

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235260

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 233/36		9547-4H	C 0 7 C 233/36	
B 0 1 F 17/22			B 0 1 F 17/22	
C 0 7 C 231/02		9547-4H	C 0 7 C 231/02	
233/38		9547-4H	233/38	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-44538	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成8年(1996)3月1日	(72)発明者	久保 誠 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72)発明者	坂井 隆也 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72)発明者	藤生 明 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 淡色化アミド基含有界面活性剤の製造方法

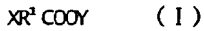
## (57)【要約】

【課題】 色相及び匂いの良好なアミド基含有界面活性剤の製造方法の提供。

【解決手段】 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを縮合反応させた後、モノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩を付加反応させて、アミド基含有界面活性剤を製造するに際し、縮合反応時に無機還元剤を添加処理し、更に付加反応後に無機還元剤を添加処理するか、縮合反応時に無機還元剤を添加処理するかあるいはせずに、付加反応後に次亜塩素酸塩を添加処理し、その後無機還元剤を添加処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを縮合反応させた後、一般式(I)



(式中、X はハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup> は炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、Y はH 又はアルカリ金属を示す。) で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩を付加反応させて、アミド基含有界面活性剤を製造するに際し、下記(1)～(3)のいずれかの処理を行うことを特徴とする淡色化アミド基含有界面活性剤の製造方法。

(1) 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時に無機還元剤を添加処理し、更に、一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩の付加反応後に次亜塩素酸塩を添加処理し、その後無機還元剤を添加処理する。

(2) 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時に無機還元剤を添加処理し、更に、一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩の付加反応後に無機還元剤を添加処理する。

(3) 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時には無機還元剤を添加せず、一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩の付加反応後に次亜塩素酸塩を添加処理し、その後無機還元剤を添加処理する。

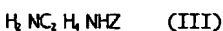
【請求項2】 脂肪酸又はそのエステルが、一般式(I)



(式中、R<sup>2</sup> は炭素数7～23の直鎖又は分岐のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基を示し、R<sup>3</sup> はH 又は炭素数1～3のアルキル基又はグリセライドから一つのアシルオキシ基を除いた残基を示す。) で表される高級脂肪酸又はそのエステルである請求項1記載の製造方法。

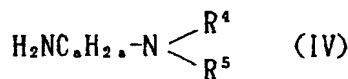
【請求項3】 ポリアミンが、アルキレンポリアミン、ヒドロキシアルキルポリアミン又はN-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミンである請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 ポリアミンが、一般式(III) 又は (IV)



(式中、Z は炭素数2～4のアルキロール基を示す。)

【化1】



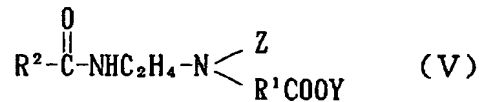
(式中、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は同一又は異なって、炭素数1～3の

アルキル基を示し、a は2～3の数を示す。) で表されるジアミンである請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 一般式(I) で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩がモノクロ酢酸又はその塩である請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

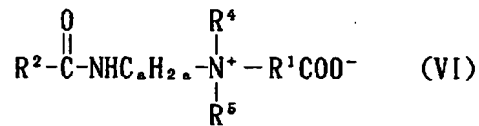
【請求項6】 アミド基含有界面活性剤が、一般式(V) で表されるアミドアミノ酸、又は一般式(VI) で表されるベタインである請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Y 及び Z は前記の意味を示す。)

【化3】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及び a は前記の意味を示す。)

【請求項7】 無機還元剤が、一般式(VII)



(式中、M<sup>f</sup> はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、4級アンモニウム又はアミンを示し、m はM<sup>f</sup>の価数を示す1～4の数である。) で表されるボロハイドライド、又は一般式(VIII)



(式中、M<sup>f</sup> はアルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン又はジルコニウムを示し、n はM<sup>f</sup>の価数を示す1～4の数である。) で表されるハイドライドから選ばれる1種又は2種以上である請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項8】 上記(1)の処理において、縮合反応時に無機還元剤を脂肪酸又はそのエステルに対し0.001～0.5重量%添加し、付加反応後に次亜塩素酸塩を反応液に対して0.01～0.5重量%添加した後、無機還元剤を反応液に対して0.001～0.5重量%添加するか、上記(2)の処理において、縮合反応時に無機還元剤を脂肪酸又はそのエステルに対し0.001～0.5重量%添加し、付加反応後に無機還元剤を反応液に対して0.001～0.5重量%添加するか、上記(3)の処理において、付加反応後に次亜塩素酸塩を反応液に対して0.01～0.5重量%添加した後、無機還元剤を反応液に対して0.001～0.5重量%添加する請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアミド基含有界面活性剤の製造方法に関する。さらに詳しくは、色相及び匂いの

良好な、アミドアミノ酸、ベタイン等のアミド基含有界面活性剤の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、洗浄剤等に用いられる界面活性剤は、界面活性性能の他に生分解性、安全性、皮膚に対して低刺激である等、諸特性に優れたものが要望されており、これらの要件を満たす界面活性剤としてイミダゾリン型界面活性剤（アミドアミノ酸型界面活性剤ともいわれている）やベタイン型界面活性剤等のアミド基含有界面活性剤が知られている。

【0003】イミダゾリン型界面活性剤、ベタイン型界面活性剤等のアミド基含有界面活性剤は優れた起泡力、洗浄力に加え、眼や皮膚に対する刺激が極めて低い特徴があり、近年、低刺激性シャンプー等の主要成分としてその使用量が増加している。このようなアミド基含有界面活性剤に要求される品質の一つに色相が挙げられる。アミド基含有界面活性剤は、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを脱水縮合させた後、モノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩を付加反応させることにより製造できる。一般的に上記縮合反応は、高級脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを反応温度80〜200℃、常圧もしくは減圧下で反応させることにより進行する。

【0004】このような反応においては、一般に原料中に存在する僅かな量の不純物が熱的にあるいは微量の空気存在下に着色物質へ転化し著しい着色が起り、製品の色調あるいは最終製品の色調に大きく影響を及ぼし、その改善が望まれている。また、匂いにおいても、十分に満足できるアミド基含有界面活性剤は得られていない。

【0005】従って、本発明の目的は、色相が良好で、更に匂いも良好なアミド基含有界面活性剤を製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を改善し、色相及び匂いの良好な高品質のアミド基含有界面活性剤を簡単な操作で効率的に製造する方法を鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを縮合反応させた後、一般式（I）
$$X R^1 \text{COOY} \quad (I)$$

（式中、X はハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup> は炭素数1〜4の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、Y はH 又はアルカリ金属を示す。）で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩を付加反応させて、アミド基含有界面活性剤を製造するに際し、下記(1)〜(3)のいずれかの処理を行うことを特徴とする淡色化アミド基

含有界面活性剤の製造方法を提供するものである。

【0008】(1) 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時に無機還元剤を添加処理し、更に、一般式（I）で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩の付加反応後に次亜塩素酸塩を添加処理し、その後無機還元剤を添加処理する。

【0009】(2) 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時に無機還元剤を添加処理し、更に、一般式（I）で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩の付加反応後に無機還元剤を添加処理する。

【0010】(3) 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時は無機還元剤を添加せず、一般式（I）で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩の付加反応後に次亜塩素酸塩を添加処理し、その後無機還元剤を添加処理する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明に用いられる脂肪酸又はそのエステルとしては、一般式（II）

$$R^2 \text{COOR}^3 \quad (II)$$

（式中、R<sup>2</sup> は炭素数7〜23の直鎖又は分岐のアルキル基、アルケニル基又はヒドロシアルキル基を示し、R<sup>3</sup> はH 又は炭素数1〜3のアルキル基又はグリセライドから一つのアシルオキシ基を除いた残基を示す。）で表される高級脂肪酸又はそのエステルが挙げられる。具体的には、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、エルカ酸、12-ヒドロキシステアリン酸や、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、とうもろこし油脂肪酸、牛脂脂肪酸、ババス油脂肪酸、バーム核油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、鯨油脂肪酸等の植物油又は動物油脂肪酸又はこれらのメチルエステル、エチルエステル、グリセライドや、これらの混合物が例示される。これらの中では、R<sup>2</sup> が、H 又は炭素数1〜3のアルキル基である高級脂肪酸又はその低級アルキルエステルが好ましく、特に好ましいものは、R<sup>2</sup> が炭素数が9〜17の直鎖アルキル基で、R<sup>3</sup> がH 又はCH<sub>3</sub> であるものである。

【0012】また、本発明で用いられるポリアミンとしては、アルキレンポリアミン、ヒドロシアルキルポリアミン、N-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミン等が挙げられる。アルキレンポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノエチルアミン等が挙げられ、ヒドロキシ

5

アルキルポリアミンとしては、アミノエチルエタノールアミン、アミノエチルプロパノールアミン、アミノエチルブタノールアミン、N-β-ヒドロキシプロピルプロピレンジアミン、ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルトリエチレントトラミン等が挙げられ、N-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミンとしては、N-β-ヒドロキシエチルエタノールアミン等が挙げられる。

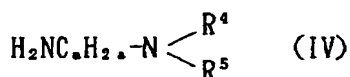
【0013】これらの中では、一般式(III)又は(IV)で表されるジアミンが好ましい。

$H_2NC_aH_2NH_2$  (III)

(式中、Zは炭素数2~4のアルキロール基を示す。)

【0014】

【化4】



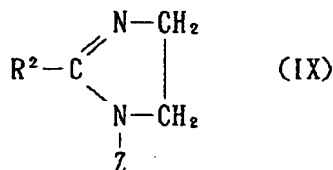
【0015】(式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一又は異なって、炭素数1~3のアルキル基を示し、aは2~3の数を示す。)

一般式(III)で表されるジアミンとしてはアミノエチルエタノールアミン( $H_2NC_2H_4NHC_2H_4OH$ )が、一般式(IV)で表されるジアミンとしてはジメチルアミノプロピルアミンが特に好ましい。

【0016】本発明においては、まず、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを縮合反応させて、アミノ基含有脂肪酸誘導体を得る。アミノ基含有脂肪酸誘導体としては、脂肪酸又はそのエステルと、ヒドロキシアルキルポリアミン又はヒドロキシアルキルアルキレンポリアミンとの反応により得られるイミダゾリン化合物、脂肪酸又はそのエステルと、N-β-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミンとの反応により得られるオキサゾリン化合物、脂肪酸又はそのエステルと、ジアルキルアミノアルキレンアミンとの反応により得られるアミドアミン等が挙げられる。好ましいものは、一般式(IX)

【0017】

【化5】

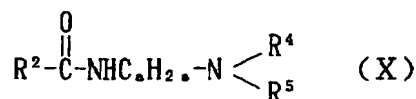


【0018】(式中、R<sup>2</sup>及びZは前記の意味を示す。)で表されるイミダゾリン化合物、あるいは一般式(X)

【0019】

【化6】

6



【0020】(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びaは前記の意味を示す。)で表されるアミドアミンである。

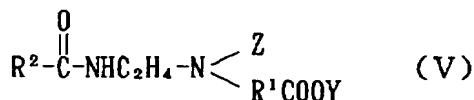
【0021】本発明の方法において脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとのモル比は、通常脂肪酸又はそのエステル：ポリアミン=1：1~1：2であり、好ましくは1：1~1：1.5である。

【0022】次に、上記のようにして得られたアミノ基含有脂肪酸誘導体に、一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩を付加反応させてアミド基含有界面活性剤を得る。本発明に用いられる一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩としては、モノクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロプロピオン酸、モノプロモプロピオン酸又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられるが、モノクロロ酢酸又はその塩が特に好ましい。アミノ基含有脂肪酸誘導体に対するモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩の量は、1~3モル倍が好ましく、1~1.15モル倍が更に好ましい。

【0023】本発明において、例えば、一般式(IX)で表されるイミダゾリン化合物を一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させて一般式(V)

【0024】

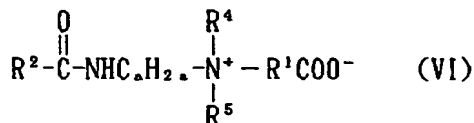
【化7】



【0025】(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、Y及びZは前記の意味を示す。)で表されるアミドアミノ酸を得ることができ、一般式(X)で表されるアミドアミンを一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させて一般式(VI)

【0026】

【化8】



【0027】(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>1</sup>及びaは前記の意味を示す。)で表されるベタインを得ることができる。

【0028】本発明において、アミノ基含有脂肪酸誘導体と、一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボ

ン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩との付加反応は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、アミノ基含有脂肪酸誘導体がイミダゾリン化合物の場合、イミダゾリンをアルカリ水溶液で開環を行い、次にモノハロアルキルカルボン酸又はその塩を反応させる。反応はpH8~11の範囲に保つことが好ましく、反応温度は50~90℃の範囲が好ましい。反応は常圧でも加圧下で行っても良い。また、アミノ基含有脂肪酸誘導体が上記のアミドアミンの場合、アミドアミンとモノハロアルキルカルボン酸又はその塩とを、ベタイン化が終了するまではpHを8~10に保ち、その後は残存するモノハロアルキルカルボン酸塩の加水分解を促進するためにpH11.5~13の範囲に保って反応させることが好ましく、反応温度は50~100℃の範囲が好ましい。反応は常圧でも加圧下で行っても良い。

【0029】本発明においては、上記のような反応によりアミド基含有界面活性剤を製造するに際し、上記(1)~(3)に示すいずれかの処理を行う。

【0030】本発明に用いられる無機還元剤としては、一般式(VII)

$M^m(BH_4)_n$  (VII)

(式中、 $M^m$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、4級アンモニウム又はアミンを示し、 $m$ は $M^m$ の価数を示す1~4の数である。)で表されるボロハイドライド、又は一般式(VIII)

$M^nH_n$  (VIII)

(式中、 $M^n$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン又はジルコニウムを示し、 $n$ は $M^n$ の価数を示す1~4の数である。)で表されるハイドライドから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。一般式(VII)で表されるボロハイドライドとしては、 $NaBH_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $KBH_4$ 、 $Ca(BH_4)_2$ 、 $Ba(BH_4)_2$ 、 $Mg(BH_4)_2$ 、 $Sr(BH_4)_2$ 、 $Li \cdot Al(BH_4)_4$ 、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラエチルアンモニウムボロハイドライド、テトラプロピルアンモニウムボロハイドライド、テトライソプロピルアンモニウムボロハイドライド、トリエチルアミンボロハイドライド、トリイソプロピルアミンボロハイドライド、トリブチルアミンボロハイドライド、トリイソブチルアミンボロハイドライド等が挙げられ、また、一般式(VII)で表されるハイドライドとしては、 $NaH$ 、 $KH$ 、 $LiH$ 、 $CaH_2$ 、 $TiH_4$ 、 $ZrH_4$ 等が挙げられる。これらの無機還元剤としては一般式(VII)で表されるボロハイドライドが好ましく、特に一般式(VII)における $M^m$ がアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、 $m$ が1又は2であるボロハイドライドが好ましく、更にアルカリ金属ボロハイドライド、特に $NaBH_4$ 、 $LiBH_4$ 、更に特に $NaBH_4$ が好ましい。

【0031】本発明において、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時に無機還元剤を添加する場合、無機還元剤の添加時期としては、無機還元剤が酸性下では分解しやすいため、予めポリアミンに無機還元剤

を溶解させて添加するか、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンを反応容器に仕込んだ後、無機還元剤を添加することが好ましい。

【0032】本発明において、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時に無機還元剤を添加する場合の温度や時間等は特に限定されないが、例えば上記のようなイミダゾリン化合物やオキサゾリン化合物を製造する場合には、処理温度は、0~120℃、好ましくは30~110℃の範囲であり、処理時間は、1分から5時間、好ましくは10~60分であり、処理を行っている間の圧力は、常圧が好ましい。また、無機還元剤による処理を行った後、反応温度を180~220℃、反応圧力760~1mmHg、好ましくは400~5mmHgの範囲にてアミド化、イミダゾリン化等を行うのが望ましい。また、上記のようなアミドアミンを製造する場合には、アミド化の反応温度は、80~220℃、好ましくは90~200℃の範囲であり、反応時間は、1~10時間、好ましくは2~6時間である。また、脂肪酸エステルを用いた場合には必要に応じてソディウムメチラート等の触媒の存在下に反応させるのが好ましい。

【0033】又、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時に無機還元剤を添加する場合の無機還元剤の添加量は、脂肪酸又はそのエステルに対して0.001~0.5重量%が好ましく、0.01~0.3重量%が更に好ましい。

【0034】本発明の上記(1)又は(3)の処理方法においては、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとの縮合反応時は無機還元剤を添加するかあるいは添加せずに、一般式(I)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩、あるいは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸又はその塩を付加反応させ、その後、次亜塩素酸塩を添加処理し、更にその後無機還元剤を添加処理する。次亜塩素酸塩の添加量は、反応液に対して0.01~0.5重量%が好ましく、0.03~0.1重量%が更に好ましい。また、次亜塩素酸塩処理後の無機還元剤の添加量は、反応液に対して0.001~0.5重量%が好ましく、0.002~0.1重量%が更に好ましい。

【0035】また、次亜塩素酸塩の処理温度は30~90℃が好ましく、40~80℃が更に好ましい。またこの時の処理時間は1~10時間が好ましく、pHは7~14が好ましく、10~13が更に好ましい。更に次亜塩素酸塩処理後に無機還元剤を添加処理する際の処理温度は30~90℃が好ましく、40~80℃が更に好ましい。また処理時間は1~10時間が好ましく、pHは8~14が好ましく、10~13が更に好ましい。

【0036】また、本発明の上記(2)の処理方法においては、縮合反応時に無機還元剤を添加し、更に、付加反応後に無機還元剤を添加処理する。付加反応後の無機還元剤の添加量は、反応液に対して0.001~0.5重量%が好ましく、0.01~0.1重量%が更に好ましい。また、こ

の時の処理温度は、30～90℃、処理時間1～10時間が好ましく、pHは8～14が好ましく、10～13が更に好ましい。

【0037】本発明においては、上記(1)～(3)のいずれかの処理を行うことにより色相及び匂いが良好なアミド基含有界面活性剤を得ることができるが、上記(1)又は(2)の処理を行うのが特に好ましい。

【0038】

【実施例】次に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、%は特記しない限り重量基準である。

【0039】実施例1

<アミド化>攪拌機、温度計、還流冷却器、及び圧力計を備えた1リットル容5ツ口フラスコに、ラウリン酸 200g (分子量200、1モル)を仕込み、窒素ガスをキャピラリー管より100cc/Hrで吹き込みながら180℃へ昇温した。その後、予めジメチルアミノプロピルアミン 102g (分子量102、1モル)にゾディウムボロハイドライド (NaBH<sub>4</sub>) 0.18g (分子量38)を添加したものを3時間かけて滴下した。その後、この条件下で2時間保持し、酸価(AV)を測定して10以下であることを確認した後に50℃まで冷却し、反応混合物を取り出した。この反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー1であった。

【0040】<両性化>上記アミド化で得られたアミドアミンを攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた2リットル容4ツ口フラスコに移した後に、イオン交換水 740gとモノクロロ酢酸ナトリウム 116.5gを仕込み、80℃迄加熱した。その後、系内のpHを40%水酸化ナトリウム水溶液にて10に調整した後に5時間反応し、50℃へ冷却した。50℃に到達した時点で12%NaClO水溶液 5.7gを添加し、2時間熟成を行い、さらに40%NaOH水溶液でpHを12に調整し、ゾディウムボロハイドライド (以下SBHと略記する) 0.068gを添加し、1時間熟成を行った後、冷却し、35%HClを用いてpH調整を行い、30%のN-ラウロイルアミノプロピル-N、N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。

【0041】比色管にて色相を測定した結果、色相はAPHA20であった。又、反応混合物の匂いを下記方法により評価した。結果は色相と共にまとめて表1に示した。

<匂いの評価方法>30%のN-ラウロイルアミノプロピル-N、N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物をイオン交換水で希釈して10%の濃度に調整し、共栓付100mlマイヤーフラスコに30gを移した後、40℃の恒温槽に30分の間、保存した後に共栓を外して、パネラー5人が評価を行い、下記の4段階で評価した。

◎：無臭

○：僅かに匂いがする

△：比較的強い匂いがする

×：強い刺激臭がする。

【0042】実施例2

<アミド化>実施例1と同様の反応装置を用い、ラウリン酸の代わりにヤシ油脂脂肪酸メチルエステルを220.5g (分子量220.5、1モル)用いる以外は実施例1と同様の反応条件でアミド化を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー1であった。

【0043】<両性化>実施例1と同様の反応装置を用い、上記のアミド化で得られたN-ココイルアミノプロピル-N、N-ジメチルアミンを用いる以外は実施例1と同様の反応及び処理を行い、30%のN-ココイルアミノプロピル-N、N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

【0044】実施例3

<アミド化>実施例1と同様の反応装置を用い、NaBH<sub>4</sub>を用いない以外は実施例1と同様の反応条件でアミド化を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー2であった。

【0045】<両性化>実施例1と同様の反応装置を用い、実施例1と同様の反応及び処理を行い、30%のN-ラウロイルアミノプロピル-N、N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

【0046】実施例4

<アミド化>実施例1と同様の反応装置を用い、ラウリン酸の代わりに精製ヤシ油を220g (分子量657.5)を用いる以外は実施例1と同様の反応条件でアミド化を行った。

【0047】<両性化>実施例1と同様の反応装置を用い、上記のアミド化で得られたN-ココイルアミノプロピル-N、N-ジメチルアミンを用いる以外は実施例1と同様の反応及び処理を行い、30%のN-ココイルアミノプロピル-N、N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

【0048】実施例5

<アミド化>実施例2と同様の原料及び反応条件でアミド化を行った。

【0049】<両性化>実施例1と同様の装置を用い、12%NaClO水溶液を添加処理せず、SBH粉末量を0.68gと増量し、4時間熟成する以外は、実施例2と同様にして30%のN-ココイルアミノプロピル-N、N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

【0050】実施例6

<イミダゾリン化>攪拌機、温度計、還流冷却器、及び圧力計を備えた1リットル容5ツ口フラスコに、ラウリン酸 200g (分子量200、1モル)を仕込み、窒素ガスをキャピラリー管より100cc/Hrで吹き込んだ。その後、アミノエチルエタノールアミン109.2g (分子量104

、1.05モル)を添加した。発熱により温度が100°C迄上昇した後に冷却し、60°Cになった時点でSBH 0.18gを添加し、30分間保持した後、反応圧力を400mmHgに設定し、200°Cに1時間かけて昇温した。反応温度が200°Cに到達した時点で圧力を200mmHgへ低下させ、この条件下で2時間保持し、さらに圧力を5mmHgへ3時間に到達させて反応を終了し、50°Cまで冷却した後、反応混合物を取り出した。この反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1であった。

【0051】＜アミドアミノ酸化＞上記イミダゾリン化で得られた反応混合物を攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた2リットル容4つ口フラスコに移した後に、イオン交換水18gと水酸化ナトリウム0.54gを仕込み、80°Cに加熱し、1時間保持した。その後、イオン交換水720gとモノクロ酢酸ナトリウム116.5gを同時に仕込み、温度を70°C迄回復させた後に、40%NaOH水溶液100gを2時間で仕込み、6時間熟成を行った。熟成の終了と同時に、12%NaClO水溶液6.1gを添加し、2時間熟成を行い、さらに40%NaOH水溶液でpHを12に調整し、SBH 0.068gを添加し、1時間熟成を行った後、冷却し、35%HClを用いてpHを7に調整し、30%の(N-ラウロイル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-N'-ナトリウムカルボキシメチル)エチレンジアミンを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

#### 【0052】実施例7

＜イミダゾリン化＞実施例6と同様の装置・反応条件でイミダゾリン化を行った。

【0053】＜アミドアミノ酸化＞実施例6と同様の装置を用い、12%NaClO水溶液を添加せず、SBH粉末量を0.77gと増量し添加した後、4時間熟成を行う以外は実施例6と同様にして30%の(N-ラウロイル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-N'-ナトリウムカルボキシメチル)エチレンジアミンを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

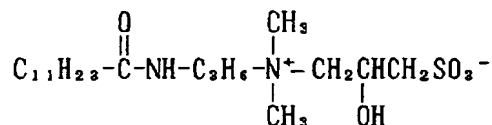
#### 【0054】実施例8

＜アミド化＞実施例1と同様の装置、反応条件でアミド化を行った。

【0055】＜両性化＞実施例1と同様の反応装置を用いて、両性化剤としてモノクロ酢酸ナトリウムの代わりに3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム196.5gを用いる以外は実施例1と同様の条件で反応及び処理を行い、30%の下記式で表される化合物を含む反応混合物を得た。但し、バランス水(イオン交換水)は、最終生成物が30%の濃度になるように調整した。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

#### 【0056】

#### 【化9】



#### 【0057】比較例1

実施例1において、アミド化時にSBH処理を行わず、両性化時にNaClO及びSBH処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして、30%のN-ラウロイルアミノプロビル-N, N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

#### 【0058】比較例2

実施例1において、アミド化は実施例1と同様に行い、両性化時にNaClO処理のみでSBH処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして、30%のN-ラウロイルアミノプロビル-N, N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

#### 【0059】比較例3

実施例1において、アミド化は実施例1と同様に行い、両性化時にまずSBH0.68gを添加処理した後に、12%NaClO水溶液5.7gを添加処理した以外は実施例1と同様にして、30%のN-ラウロイルアミノプロビル-N, N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

#### 【0060】比較例4

実施例1において、アミド化時にSBH処理を行わず、両性化時にNaClO処理を行わず、SBH 0.68gのみを添加処理した以外は実施例1と同様にして、30%のN-ラウロイルアミノプロビル-N, N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

#### 【0061】比較例5

実施例1において、アミド化時にSBH処理を行わず、両性化時にNaClO処理のみでSBH処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして、30%のN-ラウロイルアミノプロビル-N, N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。

#### 【0062】比較例6

実施例4において、アミド化時にSBH処理を行わず、両性化時にNaClO及びSBH処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして、30%のN-ココイルアミノプロビル-N, N-ジメチルグリシンベタインを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の色相及び匂いの評価結果を表1に示す。



(8)

特開平9-235260

13

14

【0063】

【表1】

		色相 (APHA)	匂 い
実 施 例	1	20	◎
	2	70	○
	3	80	○
	4	70	○
	5	60	○
	6	100	◎
	7	80	◎
	8	30	◎
比 較 例	1	200~250	△
	2	200	×
	3	150	×
	4	150	△
	5	200	×
	6	400	×

10

20